

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005070

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-074017
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月16日

出願番号
Application Number: 特願2004-074017

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2004-074017

出願人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

2005年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00141
【提出日】 平成16年 3月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C04B 28/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
 【氏名】 山本 隆史
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
 【氏名】 正長 真理
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
 【氏名】 川畠 寛
【特許出願人】
 【識別番号】 000004628
 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
【代理人】
 【識別番号】 100072349
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 八田 幹雄
 【電話番号】 03-3230-4766
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 奈良 泰男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111464
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 斎藤 悅子
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114649
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宇谷 勝幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124615
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 敏史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001719
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

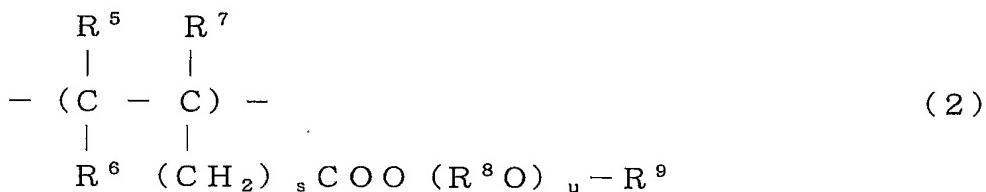
下記式(1)：

【化1】



ただし、式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基または-(CH₂)_pCOOX基を表し、この際、Xは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基または炭化水素基を表し、pは、0～2の整数であり；およびR⁴は、炭素原子数3～30の炭化水素基を表す、
で示される少なくとも1種の構成単位(I)；ならびに下記式(2)：

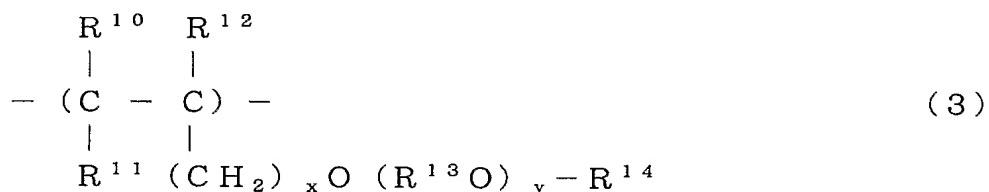
【化2】



ただし、式中、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し；sは、0～2の整数であり；R⁸Oは、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し；uは、オキシアルキレン基(R⁸O)の平均付加モル数を表し、1～23の数であり；およびR⁹は、水素原子または炭素原子数1～30の炭化水素基を表す、

で示される構成単位(II-a)及び下記式(3)：

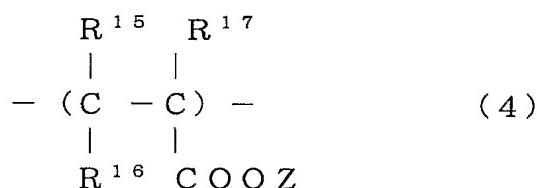
【化3】



ただし、式中、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し；xは、0～2の整数であり；R¹³Oは、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し；yは、オキシアルキレン基(R¹³O)の平均付加モル数を表し、1～100の数であり；およびR¹⁴は、水素原子または炭素原子数1～30の炭化水素基を表す、

で示される構成単位(II-b)から選ばれる少なくとも1種の構成単位(II)を必須成分として含有し、さらに下記式(4)：

【化4】



ただし、式中、 $R^{1\sim 5}$ 、 $R^{1\sim 6}$ 及び $R^{1\sim 7}$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基または $- (CH_2)_q COOZ'$ 基を表し、この際、 Z' は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表し、および q は、0～2の整数であり；ならびに Z は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基を表し、 $COOZ'$ 及び $COOZ$ が2個以上存在する場合には、これらのうちの2個が無水物を形成していくてもよい。

で示される少なくとも1種の構成単位（III）を重合体全体の0～30質量%含んでなる、重合体を含む乾燥収縮低減剤。

【請求項2】

水硬性材料に使用される、請求項1に記載の乾燥収縮低減剤。

【請求項3】

請求項1または2に記載の少なくとも1種の乾燥収縮低減剤および分散剤を含む収縮低減組成物。

【請求項4】

該乾燥収縮低減剤および分散剤の配合質量比は、99.5：0.5～0.5：99.5である、請求項3に記載の収縮低減組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】乾燥収縮低減剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、乾燥収縮低減剤に関するものである。特に、本発明は、水硬性材料、特にコンクリート部材の乾燥収縮を低減する乾燥収縮低減剤に関するものである。より詳しくは、本発明は、所望の乾燥収縮性能が得られる使用量の範囲において、分散性がなく、分散剤と併用することにより、目的に応じた分散性と乾燥収縮低減性を調整できる乾燥収縮低減剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水硬性材料は、強度や耐久性に優れた硬化物を与えることから、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物等として広く用いられており、土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。このような水硬性材料では、硬化した後に外気温や湿度条件等により、内部に残った未反応水分の散逸が起こり、これに起因すると考えられる乾燥収縮が進行し、硬化物中にひび割れが生じて強度および耐久性が低下するという問題があった。土木・建築構造物等の強度や耐久性等が低下すると、安全性の低下や修復コストの増大等の重大な問題が生じることになる。

【0003】

これに対し、コンクリート等のセメント組成物の乾燥収縮を低減あるいは抑制する方法として、膨脹材を用いて収縮を補填する方法、乾燥収縮低減剤を用いる方法などがあるが、膨脹材を用いる方法においては添加量の調整が困難であり、使用量が少ないと充分な収縮低減効果が得られず、また、多い場合には膨脹によりひび割れを促進することがある。また、乾燥収縮低減剤としては、様々な化合物が使用されている。例えば、特許文献1には、アルコキシポリアルキレンジリコールにエチレン性不飽和カルボン酸をグラフト重合した重合体が開示されている。

【特許文献1】特開2001-247,346号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1に開示される乾燥収縮低減剤は分散性を有するため、所望の乾燥収縮低減性を得ようとしてその使用量を増加すると、分散性が過剰に発現されてしまい、所望の乾燥収縮低減効果を得ることが困難になるという問題がある。

【0005】

したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、所望の乾燥収縮性能が得られる使用量の範囲において、分散性を發揮せず、分散剤と併用することにより、目的に応じた分散性と乾燥収縮低減性を調整できる乾燥収縮低減剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねる中で、特定構造を有する重合体を含む水硬性材料用収縮低減剤が、優れた乾燥収縮低減性を有し、かつ使用量を増加しても分散性を發揮せず、分散剤の併用により、目的に応じた分散性と乾燥収縮低減性を容易に調整できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、上記目的は、下記式（1）：

【0008】

【化1】



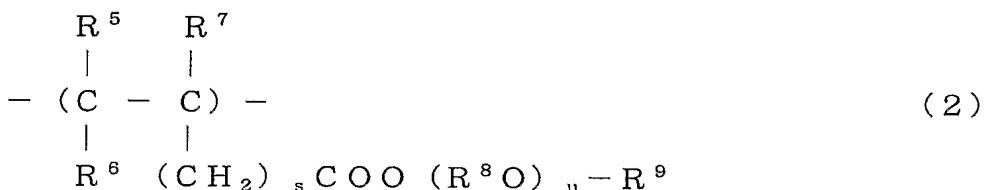
【0009】

ただし、式中、R¹、R² 及びR³ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基または(C H₂)_pCOOX基を表し、この際、Xは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基または炭化水素基を表し、pは、0～2の整数であり；およびR⁴は、炭素原子数3～30の炭化水素基を表す、

で示される少なくとも1種の構成単位(I)；ならびに下記式(2)：

【0010】

【化2】



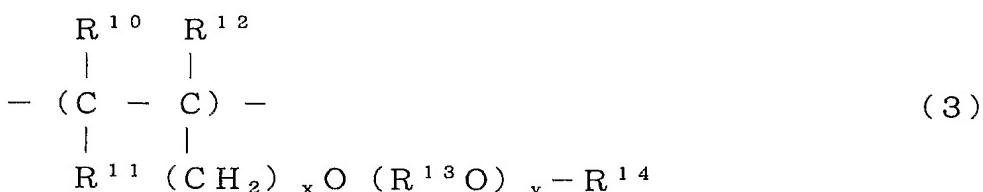
【0011】

ただし、式中、R⁵、R⁶ 及びR⁷ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し；sは、0～2の整数であり；R⁸Oは、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し；uは、オキシアルキレン基(R⁸O)の平均付加モル数を表し、1～23の数であり；およびR⁹は、水素原子または炭素原子数1～30の炭化水素基を表す、

で示される構成単位(II-a)及び下記式(3)：

【0012】

【化3】



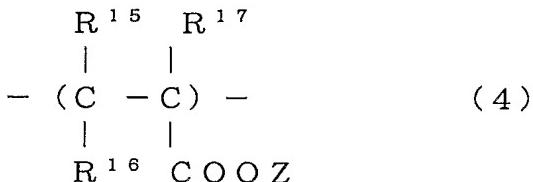
【0013】

ただし、式中、R¹⁰、R¹¹ 及びR¹² は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し；xは、0～2の整数であり；R¹³Oは、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し；yは、オキシアルキレン基(R¹³O)の平均付加モル数を表し、1～100の数であり；およびR¹⁴は、水素原子または炭素原子数1～30の炭化水素基を表す、

で示される構成単位(II-b)から選ばれる少なくとも1種の構成単位(II)を必須成分として含有し、さらに下記式(4)：

【0014】

【化4】



【0015】

ただし、式中、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基または $-(CH_2)_qCOOZ'$ 基を表し、この際、 Z' は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表し、および q は、0～2の整数であり；ならびに Z は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基を表し、 $COOZ'$ 及び $COOZ$ が2個以上存在する場合には、これらのうちの2個が無水物を形成していくてもよい。

で示される少なくとも1種の構成単位(I I I)を重合体全体の0～30質量%含んでなる、重合体を含む乾燥収縮低減剤によって達成される。

【0016】

上記目的はまた、本発明の少なくとも1種の乾燥収縮低減剤および分散剤を含む収縮低減組成物によっても達成される。

【発明の効果】

【0017】

本発明の乾燥収縮低減剤は、(イ)上記式(1)で示される少なくとも1種の構成単位(I)；(ロ)上記式(2)で示される構成単位(I I-a)及び上記式(3)で示される構成単位(I I-b)から選ばれる少なくとも1種の構成単位(I I)を必須成分として含有し、；さらに(ハ)上記式(4)で示される少なくとも1種の構成単位(I I I)を重合体全体の0～30質量%含んでなる、重合体を含むことを特徴とするものであり、このような重合体は、所望の乾燥収縮性能が得られる使用量の範囲では、分散性を発揮しない。このため、このような重合体を含む乾燥収縮低減剤は、分散剤と併用されることにより、目的に応じた分散性と乾燥収縮低減性を容易に調整できる。このため、本発明の乾燥収縮低減剤を用いることによって、優れた乾燥収縮低減効果を発揮でき、ゆえにコンクリートの高耐久化を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

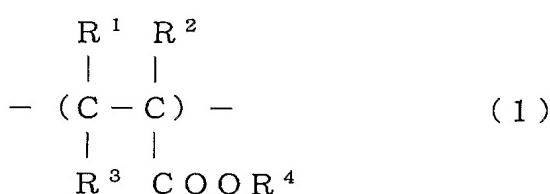
以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

本発明の第一は、下記式(1)：

【0020】

【化5】

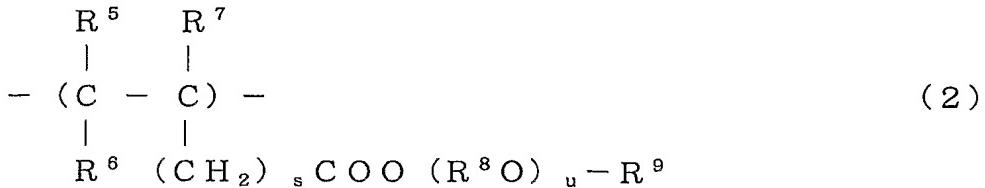


【0021】

で示される少なくとも1種の構成単位(I)(本明細書中では、単に「構成単位(I)」とも称する)；下記式(2)：

【0022】

【化6】

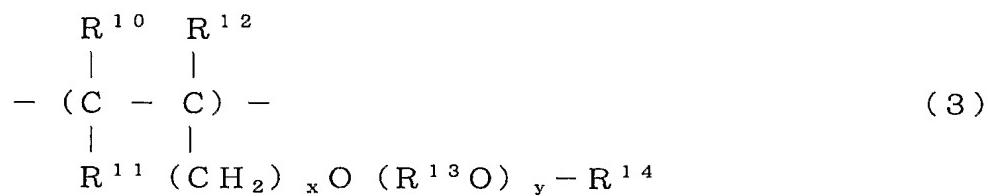


【0023】

で示される構成単位 (II-a) (本明細書中では、単に「構成単位 (II-a)」とも称する) 及び下記式 (3) :

【0024】

【化7】

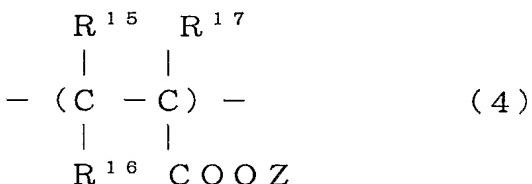


【0025】

で示される構成単位 (II-b) (本明細書中では、単に「構成単位 (II-b)」とも称する) から選ばれる少なくとも1種の構成単位 (II) を必須成分として含有し、さらに下記式 (4) :

【0026】

【化8】



【0027】

で示される少なくとも1種の構成単位 (III) (本明細書中では、単に「構成単位 (III)」とも称する) を重合体全体の0~30質量%含んでなる、重合体を含む乾燥収縮低減剤を提供するものである。本発明による重合体が乾燥収縮を抑制できる明確な機構は不明であるが、以下のようにして、本発明による重合体が乾燥収縮を抑制するものと考えられる。すなわち、乾燥収縮は、乾燥によりセメント硬化体から水が抜けるときに、硬化体表面への水の引張り応力により生じる。一方、本発明による重合体は、構成単位 (I) 由来のR⁴の疎水性基の導入によって、硬化体と水との界面張力を下げ、乾燥収縮の原因である水の引張り応力を低減し、その結果乾燥収縮が抑制されると考えられる。また、上記構成単位 (I)、(II) 及び (III) のうち、特に構成単位 (III) は、重合体中に、重合体全体の0~30質量%の割合で存在する。これは、構成単位 (III) は、重合体中に30質量%を超えて多く存在すると、酸が重合体中に過剰に組み込まれることになり、得られる重合体はセメントに吸着して分散性を発揮してしまい、さらに硬化の遅延を引き起こす等の問題が生じるからである。本発明の乾燥収縮低減剤は、普通、早強、中庸熱、低熱、耐硫酸塩等の各種ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料に、乾燥収縮を効果的に低減する目的で好適に使用される。

【0028】

上記式(1)において、R¹、R²及びR³は、水素原子、メチル基または—(CH₂)_pCOOX基、好ましくは水素原子またはメチル基を表す。この際、R¹、R²及びR³は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、式：(CH₂)_pCOOXにおいて、Xは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基(—NH₂)、有機アミン基または炭化水素基を表す。この際、一価金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。二価金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。なお、Xが二価金属である場合には、2個の—COO—で無水物の形態をとる。有機アミン基としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン及びフェニルアミン等の第一級アミン由来の基；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-tert-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン及びジフェニルアミン等の第二級アミン由来の基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン及びトリフェニルアミン等の第三級アミン由来の基；およびエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン由来の基が挙げられる。これらのうち、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基や、トリエチルアミン基等が好適に挙げられる。炭化水素基は、例えば、好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～20、特に好ましくは1～12の炭化水素基である。炭素原子数1～30の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチル、イソベンチル、ネオベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、イソオクチル、2, 3, 5-トリメチルヘキシル、4-エチル-5-メチルオクチル及び2-エチルヘキシル、テトラデシル、オクタデシル、イコシル等の直鎖または分岐鎖のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル等の環状のアルキル基；フェニル、ベンジル、フェネチル、o-, m-若しくはp-トリル、2, 3-若しくは2, 4-キシリル、メシチル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビフェニリル、ベンズヒドリル、トリチル及びピレニル等のアリール基などが挙げられる。これらのうち、Xは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基であることが好ましく、水素原子、ナトリウムまたはカルシウムであることが特に好ましい。また、上記式(1)において、pは、0～2の整数、好ましくは0または1、特に0である。また、R⁴は、炭素原子数3～30炭化水素基を表す。この際、R⁴の炭素原子数は、2以下であると、所望の乾燥収縮低減性が得られないため、3～30が好適であるが、この炭素原子数が大きくなるにつれて疎水性が高くなり、重合体の親水性と疎水性のバランスがとりにくくなるため、この炭素原子数としては、好ましくは3～25、より好ましくは3～22、さらに好ましくは3～18、とりわけ好ましくは3～15、最も好ましくは3～12の範囲である。このような炭化水素基としては、例えば、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチル、イソベンチル、ネオベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、イソオクチル、2, 3, 5-トリメチルヘキシル、4-エチル-5-メチルオクチル及び2-エチルヘキシル、テトラデシル、オクタデシル、イコシル等の直鎖、分岐鎖のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル等の環状のアルキル基；フェニル、ベンジル、フェネチル、o-, m-若しくはp-トリル、2, 3-若しくは2, 4-キシリル、メシチル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビフェニリル、ベンズヒドリル、トリチル及びピレニル等のアリール基などが挙げられる。これらのうち、セメント硬化体の分散性及び乾燥収縮の低減性を考慮すると、ベンチル、イソベンチル、ネオベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、イソオクチル、2, 3, 5-トリメチルヘキシル、4-エチル-5-メチルオクチル及び2-エチルヘキシル等の炭素原子数5～

12のアルキル基が好ましい。

【0029】

本発明で用いられる構成単位(I)を与える单量体(以下、単に「单量体(a)」とも称する)としては、炭素原子数3~30のモノオール類、即ち、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペントノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数3~30の飽和脂肪族アルコール類、オレイルアルコール等の炭素原子数3~30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数3~30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコール)、メチルフェノール(クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール(キシレノール)、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6~30の芳香族アルコール類と、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類、あるいは、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸類とのエステル化合物等が挙げられる。なお、R¹、R²及びR³が、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基である場合には、以下に詳述する構成単位(II)を与える单量体との共重合性の面から、上記の炭素原子数3~30のアルコール類と(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル化合物を单量体(a)として用いるのが好ましい。さらに、R¹、R²またはR³の少なくとも一つが-(CH₂)_pCOOX基を表し、かつXが水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す式(1)の構成単位(I)を有する单量体(a)としては、不飽和モノカルボン酸系单量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸系单量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。これらのうち、不飽和モノカルボン酸系单量体が好ましく、とりわけ(メタ)アクリル酸及びこれらの塩が好ましい。なお、上記单量体(a)は、単独で使用されてもあるいは2種類以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0030】

このような单量体(a)の具体例としては、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、1-ペントル(メタ)アクリレート、1-ヘキシル(メタ)アクリレート、1-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の、各種アルキル(メタ)アクリレート類；(ジ)プロピルマレート、(ジ)ブチルマレート、(ジ)2-エチルヘキシルマレート等の、各種アルキルマレート類；(ジ)プロピルフマレート、(ジ)ブチルフマレート、(ジ)2-エチルヘキシルフマレート等の、各種アルキルフマレート類等が挙げられる。この際、これらの单量体(a)または構成単位(I)は、単独で使用されてあるいは2種類以上併用してもよい。

【0031】

上記式(2)において、R⁵、R⁶及びR⁷は、水素原子またはメチル基を表し、好ましくはR⁵及びR⁶の少なくとも一方は水素原子を表す。この際、R⁵、R⁶及びR⁷は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。sは、0~2の整数、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。R⁸Oは、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表し、好ましくは炭素原子数2~8のオキシアルキレン基、より好ましくは炭素原子数2~4のオキシアルキレン基である。このようなオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシイソブチレン基、

オキシ1-ブテン基、オキシ2-ブテン基、オキシスチレン基等が好ましく挙げられるが、より好ましくはオキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、さらにより好ましくはオキシエチレン基、オキシプロピレン基である。これらのオキシアルキレン基は、一つの構成単位中に複数個存在する（即ち、式（2）中、nが2以上である）場合には、一つの構成単位中に一種類が存在してあるいは2種以上の混合物の形態で存在してもよい。オキシアルキレン基が2種以上存在する場合には、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれに付加形態であってもよい。構成単位（II-a）として1種類の構成単位のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。

【0032】

また、上記式（2）において、uは、オキシアルキレン基（R⁸O）の平均付加モル数を表し、1～23の数である。uが23を超えると、得られる重合体が分散性を発揮してしまい、これにより任意の量を添加できなくなり、所望の乾燥収縮低減性を得ることが困難になる。さらに、uが23を超えると、空気連行性が高くなり、空気量の調整が困難となり、強度低下や耐凍結融解性の低下の原因となる。uは、好ましくは1～20、より好ましくは1～15である。R⁹は、水素原子または炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、好ましくは水素原子または炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、より好ましくは水素原子または炭素原子数1～18の炭化水素基を表し、特に好ましくは水素原子または炭素原子数1～12の炭化水素基を表す。このような炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソオクチル基、2,3,5-トリメチルヘキシル基、4-エチル-5-メチルオクチル基及び2-エチルヘキシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イコシル基等の直鎖または分岐鎖のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル等の環状のアルキル基；フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、o-, m-若しくはp-トリル基、2,3-若しくは2,4-キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、ベンズヒドリル基、トリチル基及びピレニル基等のアリール基などが挙げられる。

【0033】

本発明で用いられる構成単位（II-a）を与える单量体（以下、単に「单量体（b）」とも称する）としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸又は脂肪酸の脱水素（酸化）反応物への炭素原子数2～18のアルキレンオキシドの付加物、あるいは、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペントナノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1～30の飽和脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコール等の炭素原子数3～30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数3～30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール（ベンジルアルコール）、メチルフェノール（クレゾール）、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール（キシレノール）、p-t-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6～30の芳香族アルコール類のいずれかに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシポリアルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物等が挙げられるが、式（2）において、R⁹が炭化水素基となる場合に相当する、アルコキシポリアルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物が好ましい。なお、上記单量体（b）は、単独で使用されてもあるいは2種類以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0034】

単量体（b）の具体例としては、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-1-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-2-プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ペンチルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-エチル-1-ヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、セチルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-エチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジメチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-t-ブチルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデシルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ナフトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エチレンオキシドを付加させた（メタ）アリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、エチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシドを付加させた（メタ）アリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、プロピレンオキシドを付加させたクロチルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；メトキシポリエチレンポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシポリエチレンポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させた（メタ）アリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物等の2種類以上のアルキレンオキシドを付加させたアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類等が挙げられる。この際、これらの単量体（b）または構成単位（I I-a）は、単独で使用されてあるいは2種類以上併用してもよい。

【0035】

上記式(3)において、 $R^{1\ 0}$ 、 $R^{1\ 1}$ 及び $R^{1\ 2}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、好ましくは $R^{1\ 0}$ 及び $R^{1\ 1}$ の少なくとも一方は水素原子を表す。この際、 $R^{1\ 0}$ 、 $R^{1\ 1}$ 及び $R^{1\ 2}$ は、同一であってもあるいは異なるものであってよい。xは、0～2の整数であり、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。 $R^{1\ 3}\ O$ は、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、好ましくは炭素原子数2～8のオキシアルキレン基、より好ましくは炭素原子数2～4のオキシアルキレン基である。このようなオキシアルキレン基としては、上記式(2)における $R^8\ O$ と同様である。これらのオキシアルキレン基は、一つの構成単位中に複数個存在する(即ち、式(2)中、nが2以上である)一つの構成単位中に一種類が存在してもあるいは2種以上の混合物の形態で存在してもよい。オキシアルキレン基が2種以上存在する場合には、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれに付加形態であってもよい。構成単位(I I - b)として1種類の構成単位のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。また、yは、オキシアルキレン基($R^{1\ 3}\ O$)の平均付加モル数を表し、1～100の数である。yが100を超えると、得られる重合体が分散性を発揮してしまい、これにより任意の量を添加できなくなり、所望の乾燥収縮低減性を得ることが困難になる。さらに、yが100を超えると、空気連行性が高くなり、空気量の調整が困難となり、強度低下や耐凍結融解性の低下の原因となる。yは、好ましくは1～80、より好ましくは1～60、さらにより好ましくは1～25である。 $R^{1\ 4}$ は、水素原子または炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、好ましくは水素原子または炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、より好ましくは水素原子または炭素原子数1～18の炭化水素基を表し、特に好ましくは炭素原子数1～12の炭化水素基を表す。なお、式(3)における置換基「 $R^{1\ 4}$ 」の定義は、式(2)における置換基「 R^9 」の定義と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0036】

本発明で用いられる構成単位(I I - b)を与える单量体(以下、単に「单量体(c)」とも称する)としては、ビニルアルコールまたはイソプレンアルコール等のアルコール類への炭素原子数2～18のアルキレンオキシドの付加物等が挙げられる。なお、上記单量体(c)は、単独で使用されてもあるいは2種類以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0037】

单量体(c)の具体例としては、(ポリ)エチレングリコール-3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)プロピレングリコール-3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)ブチレングリコール-3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール-3-メチル-3-ブテニルエーテル、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール-3-メチル-3-ブテニルエーテル等が挙げられる。この際、これらの单量体(c)または構成単位(I I - b)は、単独で使用されてあるいは2種類以上併用してもよい。

【0038】

上記式(4)において、 $R^{1\ 5}$ 、 $R^{1\ 6}$ 及び $R^{1\ 7}$ は、水素原子、メチル基または-(CH₂)_qCOOZ'基を表す。この際、 $R^{1\ 5}$ 、 $R^{1\ 6}$ 及び $R^{1\ 7}$ は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。この際、Z'は、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。また、qは、0～2の整数、好ましくは0または1、特に0である。Zは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。この際、置換基「Z」及び「Z'」の定義は、炭化水素基を表わさない以外は式(1)における置換基「X」の定義と同様である。なお、COOZ'が2個または3個存在する場合には、これらのCOOZ'は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、COOZ及びCOOZ'が合わせて2個以上存在する場合は、これらのうちの2個が無水物を形成していてもよい。

【0039】

本発明で用いられる構成単位（III）を与える单量体（以下、単に「单量体（d）」とも称する）の具体例としては、不飽和モノカルボン酸系单量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。又、不飽和ジカルボン酸系单量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。中でも、R¹⁻⁵、R¹⁻⁶及びR¹⁻⁷が、それぞれ独立に水素原子又はメチル基の場合に相当する、不飽和モノカルボン酸系单量体が好ましく、とりわけ（メタ）アクリル酸及びこれらの塩が好ましい。この際、これらの单量体（d）または構成単位（III）は、単独で使用されてもよいは2種類以上併用してもよい。

【0040】

本発明による重合体は、構成単位（I）、ならびに構成単位（II-a）および／または構成単位（II-b）を必須の構成単位として含み、構成単位（III）を重合全体の、0～30質量%の割合で含むものである。この際、構成単位（I）、（II-a）及び（II-b）、ならびに構成単位（III）は、それぞれ、单一の構成単位であってもあるいは2種以上の構成単位であってもいずれでもよく、また、これらの構成単位（I）、構成単位（II-a）及び構成単位（II-b）、ならびに構成単位（III）は、それぞれ、ブロック状であってもまたはランダム状であってもよい。また、本発明による重合体は、上記構成単位に加えて、少なくとも1種の異なる他の構成単位をさらに有してもよく、このような場合にも、これらの他の構成単位はブロック状であってもまたはランダム状で存在していてもよい。

【0041】

また、本発明による重合体は、構成単位（I）、ならびに構成単位（II-a）および／または構成単位（II-b）を必須の構成単位として含み、構成単位（III）を重合全体の、0～30質量%の割合で含むものであるが、これらの構成単位に加えて、他の少なくとも1種の異なる構成単位（以下、単に「構成単位（IV）」とも称する）をさらに有してもよく、このような場合にも、これらの構成単位はブロック状であってもまたはランダム状であってもよい。

【0042】

このような他の構成単位（IV）を与える单量体（以下、単に「单量体（e）」とも称する）としては、他の单量体成分と共に重合可能な单量体があり、このような单量体の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～4のアルコールとのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのハーフアミド、ジアミド；前記アルコールやアミンに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルキル（ポリ）アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；マレアミド酸と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロ

ロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、ステレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート、等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1~4のアルコールとのエステル；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1~30のアミンとのアミド類；ステレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン等のジエン類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-アクリレート)等のシロキサン誘導体；2-アクリロイロキシエチルホスフェート、2-メタクリロイロキシエチルホスフェートなどの不飽和リン酸エステル類等を挙げることができる。この際、これらの単量体(e)または上記単量体(e)由来の構成単位(I V)は、単独で使用されてあるいは2種類以上併用してもよい。

【0043】

本発明による重合体を製造する方法は、特に制限されず、公知の重合方法が使用できるが、一般的には、重合開始剤を用いて前記単量体成分を重合させればよい。単量体成分の重合方法は、特に制限されず、公知の重合方法が同様にあるいは修飾されて使用できるが、重合は、例えば、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられる。原料単量体及び得られる重合体の溶解性並びにこの重合体の使用時の簡便さを考慮すると、水及び炭素原子数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、炭素原子数1~4の低級アルコールがより好ましく、特にメチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール等が有効である。

【0044】

水媒体中で重合を行なう場合に使用される重合開始剤は、特に制限されず、公知の重合開始剤が使用でき、例えば、アンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩、アスコルビン酸（塩）、ロンガリット等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合を行なう場合に使用される重合開始剤もまた、特に制限されず、公知の重合開始剤が使用できるが、具体的には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水—低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合開始剤の添加量は、特に制限されず、公知の重合方法で使用される量と同様の量が使用できる。また、重合条件も、特に制限されず、公知の重合条件と同様の条件が使用できるが、例えば、重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常、0～120℃の範囲内で行なわれる。

【0045】

また、塊状重合の場合においても、その方法、使用される重合開始剤の種類や量、重合条件などは、特に制限されず、公知の方法などが使用できる。例えば、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が使用できる。また、塊状重合は、例えば、50～200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0046】

また、得られる重合体の分子量を調節することを目的として、次亜リン酸（塩）やチオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、式： $HS-R^{1\sim 8}-Eg$ （ただし、式中、 $R^{1\sim 8}$ は、炭素原子数1～2のアルキル基を表わし、Eは、 $-OH$ 、 $-COOM$ 、 $-COOR^{1\sim 9}$ 又は SO_3M 基を表わし、この際、Mは、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、 $R^{1\sim 9}$ は、炭素原子数1～10のアルキル基を表わし、gは1～2の整数を表わす。）で表わされ、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。さらに、重合体の分子量調整のためには、单量体（e）として（メタ）アリルスルホン酸（塩）類等の連鎖移動性の高い单量体を用いることも有効である。

【0047】

このようにして得られた重合体は、そのままでも乾燥収縮低減剤に用いられてもよいが、水に対する溶解性が必要である場合には、水に対する溶解性を向上させて有機溶媒を含まない水溶液の形で取り扱ってもよく、このような場合には、重合体をさらに一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等（好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の一価金属の水酸化物）のアルカリ性物質で中和して、重合体塩の形態として乾燥収縮低減剤に使用してもよい。

【0048】

このようにして製造された本発明による重合体は、構成単位（I）、ならびに構成単位（II-a）および／または構成単位（II-b）を必須の構成単位として含み、構成単位（III）を重合体全体の、0～30質量%の割合で含み、さらに必要であれば構成単位（IV）を有する。当該重合体における各構成単位の比率は、分散性を発揮せつかつ優れたセメント硬化体の乾燥収縮低減・抑制効果を発揮できるものであれば特に限定されないが、これらの効果などを考慮すると、構成単位（I）の割合は、重合体全体の、1～9

9質量%、より好ましくは5～70質量%であり；構成単位（II-a）の割合は、重合体全体の、1～90質量%、より好ましくは5～80質量%であり、構成単位（II-b）の割合は、重合体全体の、1～90質量%、より好ましくは5～80であり；構成単位（III）の割合は、重合体全体の、0～30質量%、より好ましくは0～20質量%であり；さらに、構成単位（IV）の割合は、重合体全体の、0～30質量%、より好ましくは0～20質量%である。上記比率のうち、特に構成単位（III）は、重合体全体の、0～30質量%の割合で重合体中に存在することが必須である。この際、構成単位（II）の割合が30質量%を超えると、酸が重合体中に過剰に組み込まれることになり、得られる重合体はセメントに吸着して分散性を発揮してしまい、さらに硬化の遅延を引き起こすなどの問題が生じるため、好ましくない。この際、構成単位（I）、（II-a）、（II-b）、（III）及び（IV）の割合の合計は、100質量%である。また、本発明による重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系单量体と構成単位（I）を与える单量体（例えば、单量体（a））とを必須成分として含む单量体成分を共重合して得られる共重合体のカルボキシル基の少なくとも1部に対して、アルコキシポリアルキレングリコールを直接エステル化して製造してもよい。

【0049】

また、本発明による重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」と呼ぶ）によるポリスチレン換算で500～500,000の範囲が適当であるが、500～300,000の範囲が好ましく、500～200,000の範囲がより好ましく、500～100,000の範囲がさらに好ましく、500～80,000の範囲が特に好ましい。なお、本明細書において、重合体（A）の重量平均分子量は、特記しない限り、下記GPC測定条件によって測定された値である。

【0050】

<GPC分子量測定条件>

使用カラム：東ソー社製、T S K - G E L S U P E R H M - H + T S K - G E L
S U P E R H M - H + T S K - G E L S U P E R H 2 0 0 0

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

打込み量：20 μL

サンプル濃度：0.2重量%

溶離液流速：0.6mL/s e c

カラム温度：40°C

標準物質：ポリスチレン、重量平均分子量（Mw）587000、354000、189000、989000、37200、17100、9830、5870、2500

検出器：東ソー社製、示差屈折検出器

解析ソフト：東ソー社製、GPC8020 model II データ収集 Version 4.20。

【0051】

本発明の乾燥収縮低減剤は、水硬性材料など、広範な用途に適用可能であるが、特に水硬性材料に好適に使用される。

【0052】

本発明の乾燥収縮低減剤は、上記したような重合体1種のみから構成されてもあるいは上記した2種以上の重合体から構成されるものであってもよい。

【0053】

また、本発明の乾燥収縮低減剤及び分散剤を組み合わせることによって、目的に応じた分散性と乾燥収縮低減性を容易に調整することができる。したがって、本発明の第二は、本発明の少なくとも1種の乾燥収縮低減剤および分散剤を含む収縮低減組成物に関するものである。本発明において、乾燥収縮低減剤は、単独で使用されてあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0054】

本発明に使用できる分散剤としては、特に限定はなく、公知の分散剤が使用できる。具

体的には、特開昭62-68806号公報に開示されるような、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、およびこれらの単量体と共に重合可能な単量体からなる共重合体、またはその塩、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤等の公知の分散剤が使用できる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系（特開平1-113419号公報参照）等が挙げられる。また、ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、(a)成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系化合物と（メタ）アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩、(b)成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／又はその加水分解物及び／又はその塩、(c)成分としてポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩からなるセメント用分散剤（特開平7-267705号公報参照）；A成分として（メタ）アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと（メタ）アクリル酸（塩）との共重合体、B成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤（特許公報第2508113号参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステルあるいはポリエチレン（プロピレン）グリコールモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開昭62-216950号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開平1-226757号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特公平5-36377号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルとマレイン酸（塩）との共重合体（特開平4-149056号公報参照）；（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、分子中にアミド基を有する α , β -不飽和単量体からなる共重合体（特開平5-170501号公報参照）；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、（メタ）アリルスルホン酸（塩）あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体（特開平6-191918号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体あるいはその加水分解物又はその塩（特開平5-43288号公報参照）；ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸及びこれらの単量体と共に重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩又はそのエステル（特公昭58-38380号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共に重合可能な単量体からなる共重合体（特公昭59-18338号公報参照）；スルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要に応じてこれと共に重合可能な単量体からなる共重合体あるいはその塩（特開昭62-119147号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-271347号公報参照）；アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物（特開平6-298555号公報参照）；ポリアルキレングリコールモノエ

ステル系单量体と、（メタ）アクリル酸系单量体、不饱和ジカルボン酸系单量体及び（メタ）アリルスルホン酸系单量体の中から選ばれる1種以上の单量体との共重合体（特開平7-223852号公報参照）などが挙げられる。なお、上記公知のセメント分散剤は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0055】

本発明において、乾燥収縮低減剤および分散剤の配合質量比は、所望の乾燥収縮低減効果及び分散性が達成できる割合であれば特に制限されず、使用する乾燥収縮低減剤やセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより異なるが、好ましくは99.5:0.5~0.5:99.5、より好ましくは99:1~10:90、特に好ましくは98:2~20:80である。この際、乾燥収縮低減剤の配合割合が全体の99.5質量%を超えると、分散剤の配合割合が少なくなり、流動性が低くなりすぎて、充填不良等をきたすので、好ましくない。逆に、乾燥収縮低減剤の配合割合が全体の0.5質量%未満であると、乾燥収縮低減剤の量が少なすぎて、水硬性材料、特にコンクリート部材の乾燥収縮を十分低減できないおそれがある。

【実施例】

【0056】

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。尚、例中特に断わりのない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」を表わすものとする。

【0057】

製造例 1

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール198.91部、2-エチルヘキシルメタクリレート54.51部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個；すなわち、上記式（2）中、 $R^5 = H$ 、 $R^6 = H$ 、 $R^7 = CH_3$ 、 $R^8 = C_2H_4$ 、 $R^9 = CH_3$ 、 $s = 0$ 、 $u = 23$ ）67.99部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.71部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.41部と2-プロパノール28.6部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、共重合体濃度が25質量%となるように水を加えて、重量平均分子量13300の共重合体水溶液からなる本発明の重合体（1）を得た。なお、上記重量平均分子量は、上記GPCと同様の条件で測定された値である。

【0058】

製造例 2

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール198.91部、2-エチルヘキシルメタクリレート46.92部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数9個；すなわち、上記式（2）中、 $R^5 = H$ 、 $R^6 = H$ 、 $R^7 = CH_3$ 、 $R^8 = C_2H_4$ 、 $R^9 = CH_3$ 、 $s = 0$ 、 $u = 9$ ）75.58部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.62部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.41部と2-プロパノール28.6部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、共重合体濃度が25質量%となるように水を加えて、重量平均分子量13300の共重合体水溶液からなる本発明の重合体（2）を得た。なお、上記重量平均分子量は、上記GPCと同様の条件で測定された値である。

【0059】

製造例 3

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール198.91部、2-エチルヘキシルメタクリレート55.17部、メト

キシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個；すなわち、上記式(2)中、 $R^5 = H$ 、 $R^6 = H$ 、 $R^7 = CH_3$ 、 $R^8 = C_2H_4$ 、 $R^9 = CH_3$ 、 $s = 0$ 、 $u = 23$ ）62.53部、メタクリル酸4.80部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.83部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.41部と2-プロパノール28.6部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して、共重合体濃度が25質量%となるように水を加えて、重量平均分子量12000の共重合体水溶液からなる本発明の重合体(3)を得た。なお、上記重量平均分子量は、上記GPCと同様の条件で測定された値である。

【0060】

製造例4

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール198.91部、2-エチルヘキシルメタクリレート47.30部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数9個；すなわち、上記式(2)中、 $R^5 = H$ 、 $R^6 = H$ 、 $R^7 = CH_3$ 、 $R^8 = C_2H_4$ 、 $R^9 = CH_3$ 、 $s = 0$ 、 $u = 9$ ）71.09部、メタクリル酸4.11部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.91部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.41部と2-プロパノール28.6部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して、共重合体濃度が25質量%となるように水を加えて、重量平均分子量13000の共重合体水溶液からなる本発明の重合体(4)を得た。なお、上記重量平均分子量は、上記GPCと同様の条件で測定された値である。

【0061】

製造例5

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール199.34部、2-エチルヘキシルアクリレート46.92部、IPN10（上記式(3)中、 $R^{10} = H$ 、 $R^{11} = H$ 、 $R^{12} = CH_3$ 、 $R^{13} = C_2H_4$ 、 $R^{14} = H$ 、 $x = 2$ 、 $y = 10$ ）75.58部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.63部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.84部と2-プロパノール28.2部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、共重合体濃度が25質量%となるように水を加えて、重量平均分子量6100の共重合体水溶液からなる本発明の重合体(5)を得た。なお、上記重量平均分子量は、上記GPCと同様の条件で測定された値である。

【0062】

製造例6

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に2-プロパノール181.3部、イオン交換水6.1部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）22.7部、ラウリルメタクリレート22.7部、メタクリル酸36.2部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.28部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で65℃まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム2.1部とイオン交換水27.9部とからなる開始剤溶液を5時間で滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して、重量平均分子量32000の共重合体水溶液からなる本発明の比較重合体（

1)を得た。なお、比較重合体(1)のみに関して、重量平均分子量を、以下の方法によって測定した。

【0063】

<GPC分子量測定条件>

使用カラム：東ソー社製、TSK guard column SWXL+TSK gel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液：水10999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物115.6gを溶かし、更に30%水酸化ナトリウム水溶液でpH6.0に調整した溶離液を用いる

打込み量：100μL

サンプル濃度：0.5重量%

溶離液流速：0.8mL/sec

カラム温度：35℃

標準物質：ポリエチレングリコール、重量平均分子量(Mw) 272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470

検出器：日本Waters社製、示差屈折検出器

解析ソフト：日本Waters社製、MILLENNIUM Ver. 2.18。

【0064】

実施例1～5、比較例1

製造例1～5に記載の方法と同様に製造された重合体(1)～(5)及び製造例6に記載の方法と同様に製造された比較重合体(1)について、以下のようにして、標準添加量及び乾燥収縮低減効果を評価し、その結果を下記表1に示す。

【0065】

1. 標準添加量の測定

モルタルの混練は以下のとおり実施した。所定量の重合体を秤量して水で希釈したもの213.7gと太平洋セメント社製の普通ポルトランドセメント485.8gおよびセメント強さ試験用標準砂(JIS R 5201-1997附属書2の5.1.3に規定)1350gを、ホバート型モルタルミキサー：型番N-50(商品名、ホバート社製)を用い、JIS R 5201-1997に従いモルタルの混練を行い、モルタルフロー試験で $180 \pm 10 \text{ mm}/15\text{打}$ を達成するために必要な添加量を測定した。なお、表1において、「wt% / C」は、セメントに対する重合体の添加量を示す。

【0066】

2. 乾燥収縮低減性

モルタルの混練は以下のとおり実施した。上記1.で求めた標準添加量(即ち、重合体(1)～(5)については、1.5wt%/C、および比較重合体(1)については、0.5wt%/C)を添加量として重合体を秤量して水で希釈したもの213.7gと太平洋セメント社製の普通ポルトランドセメント485.8gおよびセメント強さ試験用標準砂(JIS R 5201-1997附属書2の5.1.3に規定)1350gをホバート型モルタルミキサー：型番N-50(商品名、ホバート社製)を用い、JIS R 5201-1997に従いモルタルの混練を行った。なお、この際、比較対照として、重合体の代わりに、ポゾリスNo.70(リグニンスルホン酸化合物ポリオール複合体系分散剤、ポゾリス物産製)を0.25wt%/Cとなるように添加したものを使用した。

【0067】

次に、乾燥収縮低減性評価用のモルタル供試体($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$)の作成をJIS R 1129に従い実施した。

【0068】

型枠には予めシリコングリースを塗布して止水と共に容易に脱型できるようにした。また、供試体の両端にはゲージプラグを装着した。混練して得られたモルタルを流し込んだ型枠を容器に入れ、密閉し20℃で保管し、初期養生を行なった。2日後に脱型し、

供試体に付着したシリコングリースをたわしを用いて水で洗浄し、続いて20℃の静水中で5日間養生（水中養生）した。

【0069】

JIS A 1129に従い、ダイヤルゲージ（（株）西日本試験機製）を使用した。静水中で5日間養生した供試体の表面の水を紙タオルでふき取った後、直ちに測長し、この時点の長さを基準とした。その後、温度20℃、湿度60%に設定した恒温恒湿室内に28日間保存し、適時測長した。この際、乾燥収縮低減性は、下記式で示されるように、ポゾリスの収縮量に対して、重合体添加時に収縮を低減できた値とし、値が大きいほど収縮を低減できることを示す。また、10%以下では、低減効果がないものとみなす。

【0070】

【数1】

乾燥収縮低減性 (%)

$$= \{ [(\text{ポゾリスの収縮量}) - (\text{重合体の収縮量})] / (\text{ポゾリスの収縮量}) \} \times 100$$

【0071】

【表1】

		重合体(1)	重合体(2)	重合体(3)	重合体(4)	重合体(5)	比較重合体(1)
成分比 (wt%)	構成成分(I)	2-イチルアキシルメタクリレート	44.5	38.3	44.6	38.3	
	2-イチルアキシルアクリレート					38.3	
	ラバリルメタクリレート						27.8
構成成分(II)	PGM23E *1	55.5		50.5			27.8
	PGM9E *2		61.7		57.5		
	IPN10 *3				61.7		
構成成分(III)	メタクリル酸			4.9	4.2		44.4
標準添加量 (wt%/C)	1.5超	1.5超	1.5超	1.5超	1.5超	1.5超	0.5
乾燥収縮低減性 (%)	35.6	39.3	24.1	34.7	33.0	33.0	8.0

*1：上記式(2)中、R⁵=H、R⁶=H、R⁷=CH₃、R⁸=C₂H₄、R⁹=CH₃、S=0、U=23

*2：上記式(2)中、R⁵=H、R⁶=H、R⁷=CH₃、R⁸=C₂H₄、R⁹=CH₃、S=0、U=9

*3：上記式(3)中、R¹⁰=H、R¹¹=H、R¹²=CH₃、R¹³=C₂H₄、R¹⁴=H、X=2、Y=10

上記表1から、本発明による構成単位(I)及び構成単位(II)を必須の構成単位として含み、ならびに構成単位(III)を重合体全体の、0～30質量%の割合で含む重合体(1)～(5)は、構成単位(I)、構成単位(II)及び構成単位(III)を必須の構成単位として含むが構成単位(III)を重合体全体の30質量%を超える割合で含む比較重合体(1)に比して、乾燥収縮を効果的に低減できることが示される。

【0073】

実施例6～7、比較例2～5

製造例2に記載の方法と同様に製造された重合体(2)及び製造例6に記載の方法と同様に製造された比較重合体(1)について、以下のようにして、モルタルフロー値及び乾燥収縮低減効果を評価し、その結果を下記表2に示す。

【0074】

3. モルタルフロー値の測定

モルタルフロー値は、JIS R 5201-1997に記載の方法に準拠して、測定した。

【0075】

4. 乾燥収縮低減性

モルタルの混練は以下のとおり実施した。本発明の重合体(2)、比較重合体(1)、FC-900(ポリカルボン酸系分散剤、株式会社日本触媒製)、ポゾリスNo.70を、それぞれ、下記表2に示されるような量(添加量は、それぞれ、セメントに対する化合物固形分の質量%で表す)となるように、秤量して水で希釀したもの213.7gと太平洋セメント社製の普通ポルトランドセメント485.8gおよびセメント強さ試験用標準砂(JIS R 5201-1997附属書2の5.1.3に規定)1350gをホバート型モルタルミキサー：型番N-50(商品名、ホバート社製)を用い、JIS R 5201-1997に従いモルタルの混練を行った。

【0076】

次に、乾燥収縮低減性評価用のモルタル供試体(4×4×16cm)の作成をJIS R 1129に従い実施した。

【0077】

型枠には予めシリコングリースを塗布して止水すると共に容易に脱型できるようにした。また、供試体の両端にはゲージプラグを装着した。混練して得られたモルタルを流し込んだ型枠を容器に入れ、密閉し20℃で保管し、初期養生を行なった。2日後に脱型し、供試体に付着したシリコングリースをたわしを用いて水で洗浄し、続いて20℃の静水中で5日間養生(水中養生)した。

【0078】

JIS A 1129に従い、ダイヤルゲージ((株)西日本試験機製)を使用した。静水中で5日間養生した供試体の表面の水を紙タオルでふき取った後、直ちに測長し、この時点の長さを基準とした。その後、温度20℃、湿度60%に設定した恒温恒湿室内に28日間保存し、適時測長した。この際、乾燥収縮低減性は、下記式で示されるように、標品の収縮量に対して、重合体添加時に収縮を低減できた値とし、値が大きいほど収縮を低減できることを示す。また、10%以下では、低減効果がないものとみなす。下記式において、標品の収縮量は、ポゾリスNo.70を0.25wt%/Cとなるように添加したものを使用した(比較例3)の収縮量とした。

【0079】

【数2】

乾燥収縮低減性(%)

$$= \{ [(\text{標品の収縮量}) - (\text{重合体の収縮量})] / (\text{標品の収縮量}) \} \times 100$$

【0080】

【表2】

		実施例6	実施例7	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
添加量 (wt%/C)	FC-900	0.05		0.05			
	ポリソリス No. 70		0.25		0.25		
	重合体(2)	1.50	1.50			1.50	
	比較重合体(1)						0.07
モルタルフロー値 (mm)	181	177	182	175	155	180	
乾燥収縮低減性 (%)	35.2	30.5	3.8	0	39.3	6.1	

【0081】

上記表2から、本発明による重合体(2)を用いると、適量の分散剤である、FC-900(ポリカルボン酸系分散剤)やポリソリスNo.70(リグニンスルホン酸化合物ポリオール複合体系分散剤)と併用することによって、所望の分散性及び乾燥収縮低減性が達成できるが、分散剤のみを使用した比較例2や3、さらには構成単位(I)、構成単位(II)及び構成単位(III)を必須の構成単位として含むが構成単位(III)を重合体全体の30質量%を超える割合で含む比較重合体(1)を使用した比較例5では、充分な分散性(モルタルフロー値)は達成できるものの、乾燥収縮低減性が不十分であり、また、本発明による重合体(2)を分散剤を併用せずに単独で用いた比較例4では、優れた乾燥収縮低減性は得られるものの、分散性に劣ることが示される。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の乾燥収縮低減剤は、上述のような構成からなり、セメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性材料に適用して、優れたひび割れ防止効果を発揮することにより、硬化物の強度や耐久性を向上することができ、土木・建築構造物等の安全性を向上したり、修復コストを抑制したりすることができる、汎用性の高いものである。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 所望の乾燥収縮性能が得られる使用量の範囲において、分散性がなく、分散剤と併用することにより、目的に応じた分散性と乾燥収縮低減性を調整できる乾燥収縮低減剤を提供する。

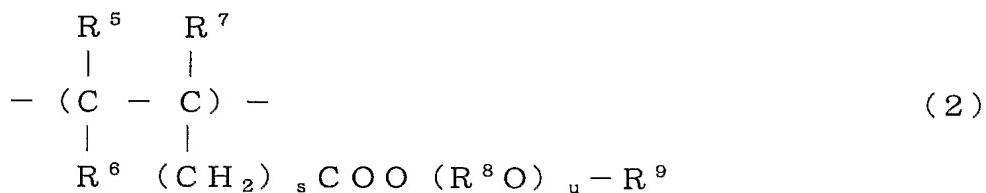
【解決手段】 下記式(1)：

【化1】



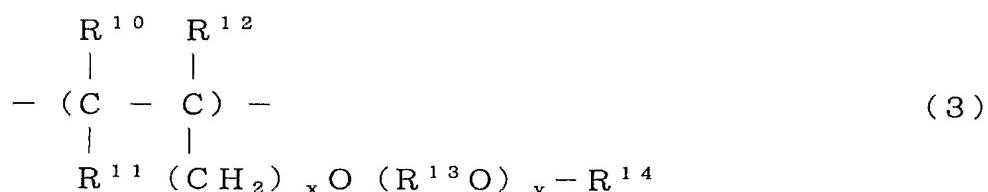
で示される構成単位(I)；下記式(2)：

【化2】



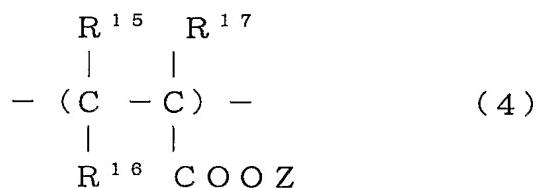
で示される構成単位(II-a)及び下記式(3)：

【化3】



で示される構成単位(II-b)から選ばれる少なくとも1種の構成単位(II)；ならびに下記式(4)：

【化4】



で示される構成単位(III)を必須成分として含有し、該構成単位(III)の含有量が重合体全体の0～30質量%である、重合体を含む乾燥収縮低減剤。

【選択図】なし

特願 2004-074017

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日
[変更理由] 住所変更
住所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏名 株式会社日本触媒